

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2015.03.009

重铬酸钾容量法测定铁矿石中全铁的方法改进

陈占生 杨理勤 谢璐 李玄辉

(中国人民武装警察部队黄金地质研究所,河北 廊坊 065000)

摘要 选用三氯化钛-重铬酸钾-中性红指示剂容量法,通过对方法的改进,对温度、溶样酸、酸介质、指示剂及共存离子消除的不同条件实验的对比研究,优化了无汞测定全铁的分析方法,实验表明,方法的相对标准偏差(RSD)为 0.16%,对国家标准物质测定结果与推荐值基本一致,参加中实国金比对 Z 比分数小于 2,测定结果满意。

关键词 铁矿石;全铁;重铬酸钾法

中图分类号:O655.2 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2015)03-0041-04

An Improved Method for Potassium Dichromate Determination of Total Iron in Iron Ore

CHEN Zhansheng, YANG Liqin, XIE Lu, LI Xuanhui
(Gold Geological Institute of CAPF, Langfang, Hebei 065000, China)

Abstract A titanium trichloride-potassium dichromate-neutral red indicator method was proposed in this paper. Experimental parameters, such as temperature, solution acid, acid medium, indicator and coexisting ions interference elimination were studied, and the method for the determination of total iron without mercury was optimized. The results showed that the relative standard deviation (RSD) was 0.16%, and the measured values of total iron of the national standard materials were consistent with the recommended values. The method was validated by the analysis of total iron for proficiency testing (China NIL Research Center for Proficiency Testing) with satisfactory results.

Keywords iron ore; total iron; potassium dichromate method

0 前言

铁矿石中全铁含量的测定,多年来一直把有汞法作为标准方法广泛应用于合金、矿石、金属盐类及硅酸盐中等全铁的测定。这种方法用 HCl 分解铁矿石,在热 HCl 溶液中,生成 Fe^{3+} (FeCl_4^- , FeCl_6^{3-}) 络离子,用 SnCl_2 作还原剂,将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,反应式为: $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$;用氯化汞除去过量的 SnCl_2 ,生成白色丝状的氯化亚汞沉淀,反应式为: $\text{Sn}^{2+} + 2\text{HgCl}_2 = \text{Sn}^{4+} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$

(白色) + 2Cl^- 。此方法适用性强、准确度高,但 HgCl_2 有剧毒,每一试液中需加入 10 mL 饱和 HgCl_2 溶液(20 °C 时 HgCl_2 溶解度为 6%~7%)约有 480 mg 的汞排入下水道,远远超出了国家允许排放量(0.05 mg)。长期接触二氯化汞会在体内蓄积,引起慢性中毒,对测试人员的健康造成危害。而且,排放出的汞通过各种途径沉积在土层和水质中,造成严重的环境污染。为此,无汞法测定全铁已成为容量法测定的主要趋势,近年来多种无汞测铁方法已得到发展^[1-6],有些被列为国家标准^[2]。本文选

收稿日期:2015-05-14 修回日期:2015-05-28

作者简介:陈占生,男,工程师,主要从事矿物分析研究。E-mail: pangzi66123@163.com

用三氯化钛-重铬酸钾-中性红指示剂容量法,通过对方法的改进,对温度、溶样酸、酸介质、指示剂及共存离子消除的不同条件实验的对比研究,优化了无汞测定全铁的分析方法,使该方法易于操作。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

带有滴定管的铁架台。

硫磷混酸、盐酸、硝酸;中性红指示剂(1 g/L);二苯胺磺酸钠指示剂(2 g/L);所用试剂均为分析纯,所用实验用水为二次去离子水。

SnCl₂溶液(100 g/L):称取 10 g SnCl₂·2H₂O 溶于 40 mL 热浓的 HCl 中,加水稀释至 100 mL,摇匀。

TiCl₃(1+9):移取 10 mL 原瓶装 TiCl₃,用 HCl(1+1)稀释至 100 mL 摇匀。

重铬酸钾标准溶液(对铁的滴定度 0.004 g/mL):准确称取在 150 °C 烘 2 h 的重铬酸钾 3.5119 g,加水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

1.2 实验原理

试样用硫磷混酸、盐酸分解,先用二氯化锡还原大部分 Fe³⁺: Sn²⁺ + Fe³⁺ = Sn³⁺ + Fe²⁺。以钨酸钠为指示剂,用三氯化钛将 Fe³⁺ 还原为 Fe²⁺: Ti³⁺ + Fe³⁺ = Fe²⁺ + Ti⁴⁺,然后以二苯胺磺酸钠为指示剂,硫酸和磷酸存在下,用 K₂Cr₂O₇ 滴定,此时全部 Fe²⁺ 被氧化成 Fe³⁺: 6Fe²⁺ + Cr₂O₇²⁻ + 14H⁺ = 6Fe³⁺ + 2Cr³⁺ + 7H₂O 根据在滴定中所消耗的重铬酸钾标准溶液的体积求得铁含量。

1.3 实验步骤

准确称取 0.2 g 试样于 250 mL 锥形瓶中,加少量水润湿,并摇动使试样不粘瓶底,加入 15 mL 硫磷混合酸,置电炉上加热至沸腾时,加入 2~3 mL 硝酸,溶解至冒三氧化硫白烟为 1/3~2/3 瓶高度时取下。冷却至室温,加水约 30 mL(最好是热水,以加快焦磷酸转化为磷酸的速度),加 10 mL 盐酸,加热至 70 °C 左右,用二氯化锡(15%)还原三价铁至无色,再用双氧水氧化至淡黄色,冷却至室温。加中性红指示剂 2~3 滴(空白溶液只加 1 滴),再用三氯化钛溶液还原,由蓝绿色变为无色并过量 1~2 滴,滴加重铬酸钾标准溶液(0.005 mol/L)氧化过量的三氯化钛,使呈现稳定蓝绿色为终点。加水稀释至 120 mL 左右,加 2 滴二苯胺磺酸钠(0.5%)指示剂,用重铬酸钾标准溶液(0.005 mol/L)滴定至稳定的

紫红色为终点。

2 结果与讨论

2.1 硝酸的加入

在溶样时加入硝酸,可以促进样品的溶解,去除硫化物的干扰。

2.2 双氧水的加入

在用氯化亚锡还原三价铁至淡黄色时,颜色极难把握,常常出现过量的情况。而氯化亚锡过量直接导致结果偏高。为防止样品,尤其是低含量样品出现氯化亚锡过量的情况发生,可先滴至溶液无色,再用双氧水氧化成淡黄色。

2.3 溶样酸的选择

H₂SO₄ 可提高分解的温度,抑制析出焦磷酸盐,从而提高分解能力,而加入 H₃PO₄ 脱水后的缩合产物校正磷酸具有较强的酸性和配位能力,因此 H₃PO₄ 是分解矿石的有效溶剂。磷酸和硫酸的比例为 1:1 时,有白色沉淀,影响滴定,且结果不稳定;2:1 时,有白色沉淀,滴定结果偏高;5:2 时,基本无沉淀,滴定结果较准确。因此,实验选择磷酸和硫酸比例为 5:2。

2.4 温度与时间的选择

溶矿时温度宜高一些。温度过低,可以看到白烟现象,但不明显,时间也较长,重要的是溶样不完全;温度稍高不仅溶矿时间短,溶矿能力强,可以观察到明显的三氧化硫白烟,且不易产生焦磷酸盐白色沉淀。温度一定时,不同的溶样时间测量结果也有差异,测试数据见表 1,括号中为推荐值。实验选择溶样时间为 20 min。

表 1 不同溶样时间对测定结果的影响

	analytical results /%		
	溶样时间 Dissolution sample time		
	15 min	20 min	25 min
铁矿石 Iron ore			
菱铁矿 Siderite(39.47)	38.31	39.50	39.49
铁矿 Iron ore(65.75)	64.00	65.69	65.70
磁铁矿 Magnetite(65.88)	63.13	65.92	65.94

2.5 盐酸介质浓度的影响

本法测定的主要反应式为: 6Fe²⁺ + Cr₂O₇²⁻ + 14H⁺ = 6Fe³⁺ + 2Cr³⁺ + 7H₂O

从反应式可看出,此滴定反应必须在酸性条件下进行,多次实验结果表明盐酸少于 5 mL 时,还原

终点迟缓,大于 15 mL 时滴定终点不够明显。实验最终选取盐酸为 10 mL,溶液酸度控制在 10%~15%。

2.6 共存离子的影响及消除

矿样中含有硫化物或有机物,应将试样预先在 550~600 °C 高温炉中灼烧以除去硫和有机物。若砷和锑含量大于 0.5 mg 时均干扰测定,可将试样在 600 °C 灼烧去除;铜大于 1 mg,钒大于 0.8 mg,钼大于 1 mg,钨和锡大于 60 mg 时均干扰测定,都可采用碱熔分离的方法除去;镍、钴、铬含量高时,由于离子本身具有颜色,使铁(III)还原时不易观察,采用在溶液中加入过量氨水使铁生成氢氧化物沉淀与镍、钴、铬金属离子分离。大量偏硅酸存在时,会吸附和包裹铁离子,使三价铁不易还原完全,结果偏低。可用硫酸-氢氟酸分解试样,以消除影响。

2.7 其它因素对滴定结果的影响

实验过程中其它因素对滴定结果的影响及相应的措施:(1)反复使用过的烧瓶,外表面容易形成一层黑色物质,影响颜色判断,因此为防止还原颜色不好观察的弊端,分析样品时尽量用较新的三角烧瓶;(2)三氯化钛在磷酸存在的介质中,易产生磷酸钛白色沉淀,妨碍滴定终点的观察。二氧化锡-三氯化钛还原三价铁后,放置时间过久易被氧化,溶液呈蓝绿色,此时可再滴加三氯化钛使之还原。但用重铬酸钾溶液氧化过量三氯化钛呈现蓝绿色到终点时,应

立即用水稀释进行滴定,还原后的 Fe³⁺ 在磷酸介质中极易被氧化,放置太久测定结果偏低,应尽快滴定。

3 样品分析

测定国家一级标准样品结果和推荐值基本相一致,见表 2。

表 2 标准物质中全铁测定结果
Table 2 Analytical results for total iron in certified reference materials (n=5) /%

样品编号 Sample number	矿样类型 Ore type	测定值 Measured value	平均值 Mean value	推荐值 Recommended value
1	菱铁矿 Siderite	39.46	39.49	39.47
		39.63		
		39.50		
		39.41		
		39.45		
2	铁矿 Iron ore	65.77	65.73	65.75
		65.79		
		65.80		
		65.66		
		65.64		
3	磁铁矿 Magnetite	65.83	65.92	65.88
		65.93		
		65.84		
		66.00		
		66.02		

参加中实国金比对结果,Z 比分数小于 2,结果为满意。见表 3。

表 3 参加中实国金比对结果

Table 3 Intercomparison results of proficiency testing organized by China NIL /%

测试项目 Test items	样品 Sample	实验结果 Experiment results	稳健平均值 Robust mean	稳健标准偏差 Robust standard deviation	Z 比分数 Z-score
TFe	锌精矿 12-1 Zinc concentrate	5.89	5.75	0.41	0.34
TFe	多金属矿 12-1 Multi-metal ore	36.05	35.54	0.54	0.94
TFe	铁矿石 Iron ore	67.43	66.95	0.25	1.9

平行测定国家一级标准样品 12 次,计算精密度,结果见表 4。

表 4 标准物质中全铁测定结果

Table 4 Analytical results for total iron in certified reference materials /%

试样 Sample	测定值 Found						平均值 Average	相对标准偏差 RSD
铁矿石 Iron ore	65.77	65.79	65.85	65.66	65.64	65.70,	65.81	0.16
	65.84	65.86	65.97	65.89	65.86	65.92		

4 结语

近年来,无汞测定铁矿石中全铁法取得了很大的进步和发展,有效地解决了有汞滴定中汞对测试人员和环境的危害。本文选用三氯化钛-重铬酸钾-中性红指示剂法,通过对方法的改进,对温度、溶样酸、酸介质、指示剂及共存离子消除的不同条件实验的对比研究,优化了无汞测定全铁的分析方法,使该方法易于操作,同时避免了汞带来的危害,测定结果满意。

参考文献

[1] 国家标准化委员会. GB/T 6730. 5—2007 铁矿石 全铁含量的测定 三氯化钛还原法[S]. 北京:中国标准出版

- 社,2008.
- [2] 国家标准化委员会. GB/T 6730. 5—1986 三氯化钛-重铬酸钾容量法测定全铁量[S]. 北京:中国标准出版社,1986.
- [3] 章志青. 对无汞法测定全铁的改进[J]. 山西冶金(*Shanxi Metallurgy*),2004(1):38-40.
- [4] 李秀荣. 铁矿石中全铁的测定[J]. 科技长廊(*Technology Corridor*),2004(9):30.
- [5] 陈建亚. 铁矿石中全铁含量的测定——EDTA 滴定法[J]. 福建分析测试(*Fujian Analysis & Testirg*),2004,12(1):1916-1917.
- [6] 冯宇新. 铁矿中全铁量的测定 ISO 法与国标法对比[J]. 中国石油和化工标准与质量(*China Petroleum and Chemical Standard and Quality*),2005(3):19-20.

2016 年《中国无机分析化学》征稿征订启事

- 技术交流的平台
- 无机分析的阵地
- 企业联系的桥梁
- 同行朋友的纽带

《中国无机分析化学》是由北京矿冶研究总院主办的无机分析化学专业性学(技)术期刊。本刊包括岩矿分析、冶金分析、材料分析、环境分析、化工分析、生物医药分析、食品分析、仪器研制、综述评论、技术交流、信息之窗等栏目。读者对象为从事无机分析化学及相关技术的广大科研人员、工程技术人员、管理人员、大专院校师生、相关公司及企事业单位。本刊也是相关图书、情报等部门必不可少的信息来源。

《中国无机分析化学》2014 年复合影响因子 1.298,排在同类 50 种期刊中的第 9,是美国“CA 千种表”中我国化学化工类核心期刊,《中文科技期刊数据库》刊源,中国期刊网入网期刊,《中国科学引文数据库》刊源,《中国学术期刊》(光盘版)入编期刊,《中国核心期刊(遴选)数据库》刊源,《中国化学化工文摘》收录期刊。

《中国无机分析化学》一直秉承“读者第一,作者至上,以人为本,以质为根”的办刊理念,全方位为中国无机分析化学工作者服务,促进中国无机分析化学行业的发展!

《中国无机分析化学》在国内外公开发刊,季刊,大 16 开,单价 15.00 元,全年 60.00 元。全国各地邮局发行,如有漏订的单位和读者,请直接与编辑部联系。

国内邮发代号:80-377

国内统一连续出版物号:CN 11-6005/O6

国外发行代号:Q9045

国际标准连续出版物号:ISSN 2095-1035

CODEN:ZWFHAZ

京西工商广字第 0425 号

★ 欢迎投稿 欢迎订阅 广告洽谈 精诚合作

电 话:010-63299759

传 真:010-63299754

E-mail: zgwjfxhx@163.com

邮政编码:100160

地 址:北京市南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼 905

投稿网址: <http://zgwjfxhx.bgrimm.cn>